ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА им. С.М. КИРОВА

Том 112 1963

К ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЦИРКОНИЯ

М.С. ЗАХАРОВ, А.Г. СТРОМБЕРГ

В связи с быстрым ростом потребления промышленностью циркония и гафния все острее становится необходимость разработки быстрых и точных методов количественного определения этих элеменов в различных веществах и в особенности в природных материалах.

Литературные данные по обзору полярографических определений многих элементов и веществ показывают, что полярографический метод определения во многих случаях превосходит химический, калориметрический и др. как по точности, так и по скорости определения. Однако до сих пор полярографическому определению циркония и гафния уделялось сравнительно мало внимания. Поэтому существенный интерес представляет изучение полярографического поведения циркония и гафния.

Согласно исследованиям некоторых авторов [1, 2] в 0,001 м растворе $ZrOCl_2$ на фоне 0,1 M KCl (pH~3) наблюдалась волна восстановления Zr^{4+} до Zr^{4+}. Потенциал полуволны равняется – 1,65 в нас. к. э.

В работе других авторов [3] указывается, что в водном растворе мала растворимость солей циркония и волна четырехвалентного циркония сливается с волной водорода. В метиловом же спирте на фоне 0,1 N LiCl получается отчетливая волна. Причем, согласно данным этих авторов, в водных растворах соли четырехвалентного циркония подвергаются сильному гидролизу.

Коршунов и Малюгина [4], исследовавшие поведение циркония на ртутном капельном электроде в растворах кислот, простых солей и в присутствии различных комплексообразователей, получили в растворах KCl, KNO_3 и $LiNO_3$ хорошо выраженные диффузионные волны циркония.

Эти авторы установили, что последние имеют каталитический характер.

Таким образом, в литературе нет единого мнения о составе фона, на котором можно производить точный полярографический анализ четырехвалентного циркония.

Относительно гафния есть лишь сведения [1], что потенциал восстановления последнего является очень отрицательным и соли гафния подвергаются очень сильному гидролизу. В данной работе приводятся результаты полярографического изучения циркония и гафния на различных фонах, в различных растворителях и в присутствии некоторых элементов, с которыми цирконий встречается в природных условиях.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследование проводилось с помощью полярографа ПБ-1. Чувствительность применяемого нами зеркального гальванометра равнялась 2,5–10⁻⁹ *А/см/м*. Для проведения исследования готовились растворы хлористого циркония в воде, метаноле и этаноле (абсолютном).

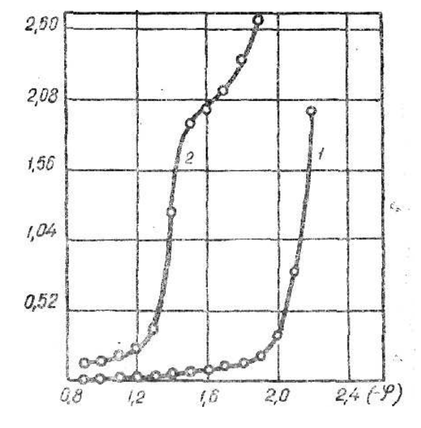
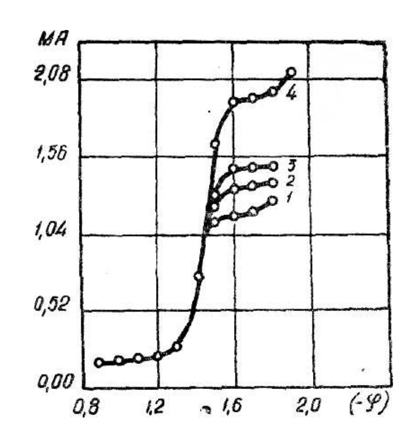


Рис. 1. Полярограмма $ZrOCl_2$ на фоне 0,1 м LiCl в метаноле. Кривая 1 — остаточный ток, 2 — 10^{-3} M $ZrOCl_2$



нас. к. э.

Рис. 2. Полярограмма ZrOCl на фоне 0,1 м LiCl в водно-метанольных смесях: 1 — 20%: 2 — 40%; 3 — 60%; 4 — 80% H_2O

В метаноле на фоне 0,1 N LiCl волна циркония получается отчетливой и потенциал полуволны примерно равен – 1,4 в (рис. 1). С целью выявления оптимальной концентрации метанола в воде проводились исследования по определению циркония в метаноле, содержащем 20, 40, 60 и 80% воды. Как видно из рис. 2 и 3, с увеличением концентрации воды высота волны циркония возрастает, причем увеличение последней сначала происходит почти прямолинейно, а затем (с 60% H_2O) возрастание носит более резкий характер.

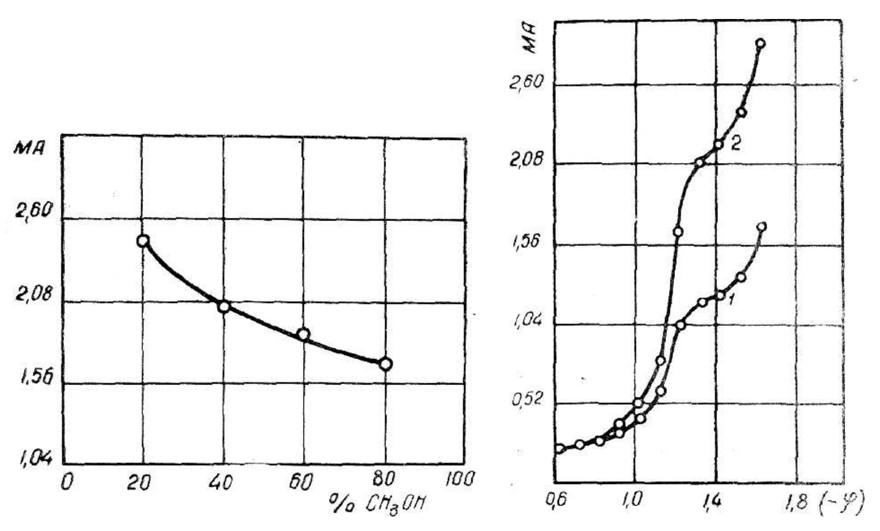


Рис. 3. *Зависимость высоты волны циркония на фоне 0,1 M LiCl от содержания воды в водно-метанольных смесях*

Рис. 4. *Полярограммы $ZrOCl_2$ на фоне 0,1 M LiCl в этаноле*

Замеченный факт, по-видимому, обусловлен каталитическим характером волны циркония.

Отчетливая волна циркония получается и в абсолютном этаноле на фоне 0,1 N LiCl; диффузионный ток прямо пропорционален концентрации циркония (рис. 4).

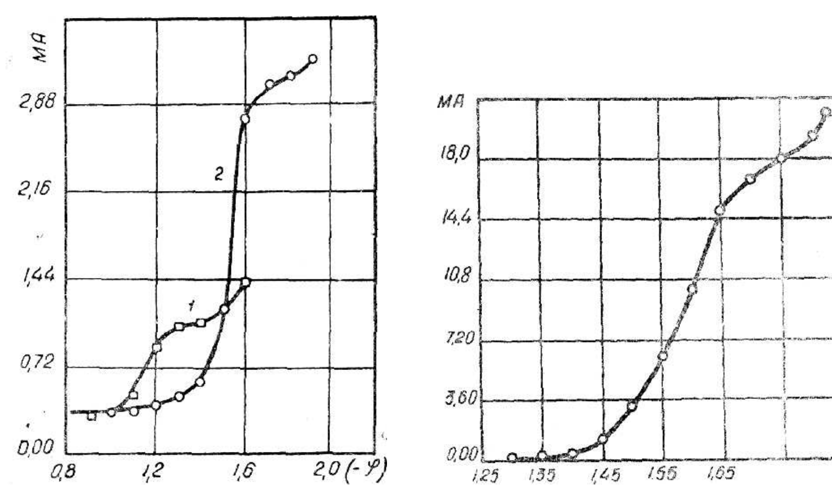


Рис. 5. *Полярограммы $ZrOCl_2$*

Рис. 6. *Полярограмма гафния в водном растворе 0,1 M LiCl*

Прекрасная волна циркония получается и в водном растворе KCl, при этом явления гидролиза не наблюдалось (рис. 5). На этом же рисунке приведена и волна циркония, полученная в этаноле (абс.) при прочих равных условиях. Из него видно, что волна циркония, полученная в воде, примерно в четыре раза выше последней, полученной в этаноле. Изучение влияния pH на высоту волны циркония в водных растворах показало, что при одной и той же концентрации циркония с увеличением концентрации кислоты в растворе высота волны возрастает. Эти два факта опять-таки, по-видимому, можно объяснить каталитическим характером волны циркония, полученной в водном и водно-кислом растворах.

Следует отметить, что аналогичные результаты получились и у Коршунова с Малюгиной [4].

Исследования, проведенные с целью выяснения поведения металлов, находящихся в природных рудах совместно с цирконием (Mg, Ca, Ti^{4+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, A1), показали, что Mg, Ca в метаноле на фоне не мешают

определению циркония, а Ti^{4+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} и Al^{3+} восстанавливаются при более положительных потенциалах, чем цирконий, а следовательно, мешают определению последнего.

Конечно, определение циркония можно производить и в присутствии последних четырех ионов, но концентрация их должна быть значительно меньше концентрации циркония.

Исследования, проведенные с гафнием, показали, что последний очень сильно гидролизуется. Поэтому полярографическое изучение его производилось в сильно кислых средах (pH~3); в таких условиях волна гафния сливается с волной водорода. Полярограмму этого элемента удалось получить лишь при pH~3,5 (рис. 6) (фоном служил LiCl), но в этом случае наблюдался частичный гидролиз, что, естественно, не позволяет количественно определить содержание гафния. При этом, как видно из рис. 6, высота волны гафния получается примерно в 6 раз больше волны циркония, что обусловлено, по-видимому, ее сильным каталитическим характером.

Выводы

1. Показано, что цирконий дает отчетливые волны на фоне LiCl в метанольном и этанольном растворах, пропорциональные концентрации циркония.
2. Хорошая волна циркония получается и в водных растворах, но в этом случае наблюдался частичный гидролиз, что, естественно, по-видимому, можно объяснить каталитическим характером волны.
3. Полярографическому определению циркония в метаноле мешают Ti^{4+}, Al^{3+}, Fe^{2+} и Fe^{3+}. Присутствие Ca и Mg не мешает определению циркония.
4. Полярографическое изучение гафния из-за сильного гидролиза его солей представляет значительную трудность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кольтгофф и Лингейн. Полярография, Химиздат, 1948.
2. Laubengager A.W., Eaton R. B. J. Am. Chem. Soc., 62, 2702, 1940.
3. Coltchman E. Ludewig W. Anal. Chem., 25, 3909, 1953.
4. Коршунов И. А., Малюгина Н. И. ЖНХ IV, 1707, 1959.

СТРОМБЕРГ АРМИН ГЕНРИХОВИЧ

Профессор А.Г. Стромберг

Армин Генрихович Стромберг родился 16 сентября 1910 г. в г. Екатеринбурге. Окончил в 1930 г. Уральский политехнический институт. После окончания вуза два года работал в "Магниевой группе" лаборатории аналитической химии Уральского НИИ химической промышленности. Затем 18 лет работал в Институте химии твердого тела УЦ РАН, из них последние 7 лет (с 1943 г.) — заведующим лабораторией аналитической химии. В течение 1942–1943 гг. он был интернирован в немецкий спецотряд Тагиллага НКВД, в 1992 году реабилитирован.

В 1939 г. защитил кандидатскую диссертацию. В 1950 г. А.Г. Стромберга увольняют из академического института, как политически нежелательного элемента (немец), и он работает в течение 6 лет доцентом, а с 1954 г. профессором кафедры физической и коллоидной химии Уральского государственного университета. В 1951 г. он защищает докторскую диссертацию по основам амальгамной полярографии.

В 1956 г. А.Г. Стромберг переезжает в г. Томск и в течение 30 лет работает зав. кафедрой физической и коллоидной химии ТПИ, а с 1985 г. — профессором той же кафедры. В конце 1962 г. он организует на кафедре проблемную лабораторию микропримесей, являясь ее научным руководителем в течение 23-х лет (до 1985 г).

А.Г. Стромберг является одним из создателей метода инверсионной вольтамперометрии (ИВ) и основателем в ТПУ ведущей научной школы в области электрохимических методов анализа, им подготовлено более ста кандидатов и пять докторов наук. А.Г. Стромберг — лауреат премии Научного Совета РАН по Аналитической химии (2003 г), заслуженный химик РФ (1996 г.), заслуженный Соросовский профессор (1994 г.), награжден орденом Дружбы народов (1980 г.), пятью медалями. За заслуги перед университетом награжден золотой медалью ТПУ.

Армин Генрихович автор учебников и учебных пособий по физической химии, которыми пользуются много поколений студентов (А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко "Физическая химия", "Высшая школа", М. (Издания 1973, 1988, 1999, 2000, 2003 гг.; А.Г. Стромберг, Х.А. Лельчук, А.И. Картушинская "Сборник задач по химической термодинамике", "Высшая школа", М. (Издания 1973 и 1985 гг.).

Несмотря на преклонный возраст, Армин Генрихович продолжает активно заниматься научными исследованиями, руководит аспирантами, является членом диссертационного совета. Армин Генрихович пользуется огромным авторитетом и уважением коллектива университета и всего химического сообщества.

Редколлегия журнала "Известия ТПУ" желает Армину Генриховичу доброго здоровья и дальнейших творческих успехов.